

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-188780

(43)公開日 平成10年(1998)7月21日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 J 1/34

識別記号

F I

H 0 1 J 1/34

C

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平8-343884

(22)出願日 平成8年(1996)12月24日

(71)出願人 000236436

浜松ホトニクス株式会社

静岡県浜松市市野町1126番地の1

(72)発明者 菅 博文

静岡県浜松市市野町1126番地の1 浜松ホ  
トニクス株式会社内

(72)発明者 内山 昌一

静岡県浜松市市野町1126番地の1 浜松ホ  
トニクス株式会社内

(72)発明者 新垣 実

静岡県浜松市市野町1126番地の1 浜松ホ  
トニクス株式会社内

(74)代理人 弁理士 長谷川 芳樹 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光電面

(57)【要約】

【課題】 本発明は、結晶性に優れた半導体等を有する光電面を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明の光電面10は、LiAlO<sub>2</sub>(LAO)からなる基板11と、基板11上に形成され、基板11を熱的に保護する基板保護層12と、基板保護層12上に形成され、光の入射により光電子を発生させる活性層13とを備え、基板保護層12及び活性層13がAlN、GaN及びInNよりなる群から選ばれる少なくとも一種の成分からなる結晶によって形成され、紫外光に対して感度があることを特徴としている。この構成によれば、格子定数に関して、上記結晶とLAOとが同程度になり、格子不整の改善がなされる。このため、光電面10の感度に依存する結晶欠陥の導入が抑制され、基板保護層12及び活性層13は優れた結晶性を有するようになる。

	AlN	GaN	InN
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 11.50 %	- 13.60 %	- 15.60 %
LiAlO <sub>2</sub>	0.97 %	- 1.45 %	- 3.66 %

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{LiAlO}_2$  からなる基板と、前記基板上に形成され、前記基板を熱的に保護する基板保護層と、前記基板保護層上に形成され、光の入射により光電子を発生させる活性層と、を備え、前記基板保護層及び前記活性層が、 $\text{AlN}$ 、 $\text{GaN}$  及び  $\text{InN}$  よりなる群から選ばれる少なくとも一種の成分からなる結晶によって形成され、紫外光に対して感度があることを特徴とする光電面。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体からなる光電面に関し、特に、紫外光に対して感度を有する半導体の光電面に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、紫外光に対して感度を有する半導体光電面として、例えば単結晶の  $\text{GaN}$  を有するものが注目されている。この  $\text{GaN}$  の半導体光電面を形成するために、基板として単結晶の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が用いられている。しかし、この  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板と  $\text{GaN}$  との格子整合は良好ではない。これは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の格子定数が  $a$  軸方向に  $2.747$  オングストロームであり、 $\text{GaN}$  の格子定数は  $3.18$  オングストロームであり、両者の格子定数の差が比較的大きくなるからである。換言すれば、これら格子定数の差をミスフィットで示した値が  $-13.6\%$  になるからである。ミスフィットの値が大きいと、両者の間の格子不整により、例えば格子歪みや転位等の結晶欠陥が生じ、半導体光電面の感度に影響を及ぼす。そこで、このような格子不整を改善するために、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板と  $\text{GaN}$  との間に厚さが数  $10\text{nm}$  の  $\text{AlN}$  からなる緩衝層が従来から設けられている。なお、緩衝層が設けられる際、低温で  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板が形成された後、基板の温度を加熱して上げて、その一部が結晶化される。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板と  $\text{GaN}$  との間に緩衝層として  $\text{AlN}$  が設けられて、両者の間の格子不整を改善しようとしても、半導体光電面の感度に影響を及ぼす転位密度が  $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$  である。このため、結晶性がそれ程向上していない  $\text{GaN}$  では、転位密度が低く結晶性に優れた例えば  $\text{GaAs}$  の半導体光電面と比べて感度が高くない。

【0004】また、 $\text{GaN}$  の形成に用いられる単結晶の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  はモース硬さ 9 と硬い。このため、加工が非常に困難となる。したがって、基板が加工により例えば段付けのような特定の形状を有して半導体光電面が用いられるような場合には、たとえ、加工が可能であるとしても費用がかかる。

【0005】そこで、本発明は、加工性に優れた基板と結晶性に優れた半導体とを有する光電面を提供すること

を目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明に係る光電面は、上記の課題を解決するためになされたものであり、 $\text{LiAlO}_2$  からなる基板と、基板上に形成され、基板を熱的に保護する基板保護層と、基板保護層上に形成され、光の入射により光電子を発生させる活性層とを備え、基板保護層及び活性層が、 $\text{AlN}$ 、 $\text{GaN}$  及び  $\text{InN}$  よりなる群から選ばれる少なくとも一種の成分からなる結晶によって形成され、紫外光に対して感度があることを特徴としている。この構成によれば、格子定数に関して、上記結晶と  $\text{LiAlO}_2$  とが同程度になり、格子不整の改善がなされる。このため、光電面の感度に依存する結晶欠陥の導入等が抑制され、基板保護層 12 及び活性層 13 は優れた結晶性を有するようになる。また、 $\text{LiAlO}_2$  のモース硬度は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のモース硬度 9 より小さい 8 であるため、 $\text{LiAlO}_2$  は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  よりも軟らかく、さらに、酸に溶けやすい。したがって、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を用いた場合と比べて優れた加工性を有した光電面が実現されるようになる。

## 【0007】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、図中、同一又は相当部分には同一符号を付すこととする。

【0008】図1の断面図には、本発明が適用される紫外光用の光電面 10 が透過型として機能するように概略的に示されている。

【0009】この光電面 10 では、図1に矢印で示される紫外光 ( $h\nu$ ) が透過する基板 11 上に、基板保護層 12 と活性層 13 とが、波長にして紫外光領域のバンドギャップエネルギーを有する  $\text{AlN}$ 、 $\text{GaN}$ 、 $\text{InN}$  のいずれかの結晶又はそれらを組み合わせた混晶によって順次形成されている。このときの基板 11 は、紫外光に対して透光性があり且つ基板保護層 12 及び活性層 13 が高い結晶性を有するよう、単結晶の  $\text{LiAlO}_2$  (以下「 $\text{LAO}$ 」という。) によって形成されている。

【0010】 $\text{LAO}$  の基板 11 (以下「 $\text{LAO}$  基板 11」という) を用いたのは、図2に示されるように、 $\text{AlN}$ 、 $\text{GaN}$ 、 $\text{InN}$  の  $\text{LAO}$  に対するミスフィットが、上述した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に対するミスフィットよりも小さくなっているためである。言い換えると、上記結晶又は混晶の格子定数の値が  $\text{LAO}$  の格子定数の値と同程度になっているからである。このため、 $\text{LAO}$  基板 11 上にこのような結晶又は混晶が基板保護層 12 及び活性層 13 として形成されても、その格子定数は大きく変化しないので、 $\text{LAO}$  基板 11 との格子整合は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板に比べてはるかに容易に且つ良好になされと考えられる。したがって、発明が解決しようとする課題の欄に述べたような緩衝層が必要とされず、結晶欠陥の発生が十分に抑制された基板保護層 12 及び活性層 13 が形成可

能となる。

【0011】また、LAOのバンドギャップエネルギーは6.5 eVであるため、波長に換算して約191 nmまでの紫外光が透過可能となる。すなわち、LAOの短波長限界が約191 nmとなる。このため、LAOは単にLAO基板11となって用いられるだけでなく、図1に示されるように光電面10が透過型の場合には、例えば光電子増倍管の窓材としても使用可能となる。上述した基板保護層及び活性層にふさわしい基板として例えば六方晶SiCが考えられるが、それが有するバンドギャップエネルギーの値や微細孔の点で不利である。

【0012】また、LAOのモース硬度は $Al_2O_3$ のモース硬度9より小さい8であるため、LAOは $Al_2O_3$ よりも軟らかく、さらに、酸に溶けやすい。したがって、 $Al_2O_3$ を用いた場合と比べて優れた加工性を有した光電面が実現されるようになる。この優れた加工性は、例えば光電子増倍管に光電面10が適用された場合、特定の光電子増倍管に限定して適用されないことを意味している。

【0013】以上によって、LAO基板11とのミスフィットが少ない上記材料からなる基板保護層12は、その基板11上にエピタキシャル成長して形成可能なり、転位等の結晶欠陥の発生を抑制した高い結晶性を有するようになる。このように結晶性の高い基板保護層12は優れた熱的耐性を有している。LAOは950℃程度になると分解するが、これにより、光電面10の形成時にLAO基板11に加えられる熱によるLAO基板11の損傷が防止可能となる。なお、このような基板保護層12がLAO基板11を熱的に保護するようにするためには、その厚さが5  $\mu m$ 以上であることが望ましい。

【0014】また、基板保護層12上には基板保護層12と同一の材料からなる活性層13が、エピタキシャル成長して形成可能となり、紫外光の吸収により光電子を外部に放出させることができるようになる。このとき、活性層13が結晶欠陥の少ない基板保護層12と同一のものからなるので両者の間のミスフィットはなく、基板保護層12の結晶欠陥が活性層13にほとんど伝搬することはない。したがって、そのような活性層13では、転位密度が低下して結晶性が高くなっているため、結晶性の低い活性層13に比べて紫外光に対する感度が高められている。

【0015】なお、図1に明示されるように、基板保護層12及び活性層13はLAO基板11よりも狭い範囲で順次形成されて、光電面10の断面がメサ型形状になっている。このため、LAO基板11の周縁下部が露出し、LAO基板11の周縁下部及び基板保護層12等の側面部においては、バイアスを印加するための電極14が容易に形成されるようになっている。このような電極14は入射光が基板11に入射するのを妨げないので、効率的にLAO基板11に入射可能となる。

【0016】以上のように構成された光電面10の作製は、いわゆる有機金属気相エピタキシャル成長(Metal Organic Vapor Phase Epitaxial:MOVPE)法により、反応性に富む有機金属化合物とアンモニア( $NH_3$ )とを熱分解して行われる。

【0017】まず、LAO基板11を有機溶剤で洗浄した後、図示されないMOVPE装置に配置する。MOVPE装置では図示されない前処理室においてLAO基板11のヒートクリーニング等の前処理を行う。例えば、前処理室においてLAO基板11を約500℃まで加熱し、表面の水分や揮発成分の除去等を行う。

【0018】つぎに、ヒートクリーニングがされたLAO基板11を成長室(図示せず)に搬入して、所定の位置に配置させる。その後、LAO基板11を加熱して所定温度に保ちながら、成長室に接続された有機金属供給源及び $NH_3$ ガス供給源により原料物質を成長室に導入して、基板保護層12を上述した理由から5  $\mu m$ 以上の膜厚にして形成する(図3(a)参照)。このとき、成長室に導入する原料物質は形成する層の種類によって異なる。例えば、Gaを含む基板保護層12を形成するためには、トリメチルガリウム( $Ga(CH_3)_3$ :TMG)が導入される。また、Alを含む基板保護層12を形成するためには、トリメチルアルミニウム( $Al(CH_3)_3$ :TMA)が導入される。さらに、Inを含む基板保護層12を形成するためには、トリメチルインジウム( $In(CH_3)_3$ :TMI)が導入される。また、LAO基板11の温度も形成する層の種類によって異なる。例えば、上述した三元混晶の場合において、AlGaInのときは基板11の温度が500～800℃の範囲にあり、GaInN又はAlInNのときは300～800℃の範囲にあるのが好ましい。ただし、いずれの基板保護層12を形成するときも、その成長速度はできるだけ遅いのがよい。

【0019】基板保護層12の形成後、加熱により基板11の温度を上げて活性層13を上記原料物質によって形成する(図3(b)参照)。このときの基板11の温度も形成する層の種類によって異なる。例えば、上述した三元混晶の場合において、AlGaInのときは基板11の温度が900～1000℃の範囲にあり、GaInN又はAlInNのときは500～1000℃の範囲にあるのが好ましい。

【0020】つぎに、基板11の温度を少し下げ、活性層13上に上述した原料物質により無定形の表面保護層15を形成する(図3(c)参照)。この表面保護層15は、活性層13表面の酸化や汚染等を防ぐためのものであり、加熱等の所定の表面処理によって容易に取り除かれる。このような処理は、光電面10として例えば光電子増倍管に組み込まれたときになされる。このときの基板11の温度も、基板保護層12及び活性層13の形成時と同様に、形成する層の種類によって異なる。例え

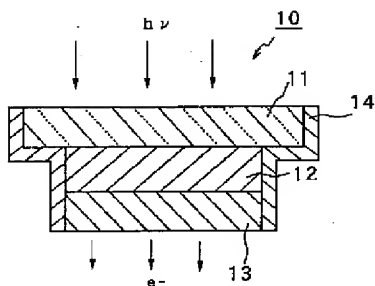
ば、 $\text{AlGaInN}$ のときは基板11の温度が $500\sim 600^\circ\text{C}$ の範囲にあり、 $\text{GaInN}$ 又は $\text{AlInN}$ のときは $300\sim 600^\circ\text{C}$ の範囲にあるのが好ましい。

【0021】表面保護層15を形成後、 $\text{LAO}$ 基板11への加熱を止めて $\text{LAO}$ 基板11を所定温度まで冷却する。つぎに、基板保護層12等が形成された $\text{LAO}$ 基板11を前処理室に搬送してMOVPE装置から取り出し、図示されないエッチング装置の所定位置に配置する。この状態で、 $\text{LAO}$ 基板11上に形成された基板保護層12等の中央部分をマスクして、基板保護層12等の周縁部をエッチングすると、図3(d)に示されるように、断面がメサ型形状になる。なお、図1の光電面10に示されるような電極14の形成をするためには、図3(d)に示されたものの表面上に電極材料を蒸着すればよい。

【0022】以上のように作製された光電面10に、 $\text{LAO}$ 基板11側から紫外光( $h\nu$ )が入射した場合、基板保護層12を通過して活性層13で吸収される。活性層13で紫外光が吸収されると、光電効果により活性層13の価電子帯から電子が励起される。このとき、活性層13は結晶欠陥の抑制されて優れた結晶性を有しているので、結晶欠陥により形成されるバンド間の準位によって電子が捕捉される、といったことはなくなる。したがって、活性層13の外部に放出される光電子( $e^-$ )は従来よりも多い。すなわち、光電面10の感度は従来よりも向上する。

【0023】なお、本実施形態では光電面10として透過型のものについて述べたが、本発明は透過型光電面に限定されず、反射型のものでも本発明の特徴は失われない。

【図1】



## 【0024】

【発明の効果】本発明の光電面によれば、格子定数が同程度の $\text{LAO}$ 基板と、 $\text{AlN}$ 、 $\text{GaN}$ 及び $\text{InN}$ よりなる群から選ばれる少なくとも一種の成分からなる結晶によって形成された基板保護層及び活性層とが格子整合している。これにより、基板保護層及び活性層には転位等の結晶欠陥の形成や格子の歪みが抑制されるので、高品質な結晶が得られる。このため、本発明の光電面は、紫外光領域において非常に高い感度を有するようになる。

【0025】また、基板を形成する $\text{LAO}$ は紫外光に対して透光性を有しているので、基板としてだけでなく、透過型光電面の入射窓材としても有用である。さらに、 $\text{LAO}$ のモース硬度は $\text{Al}_2\text{O}_3$ のモース硬度9より小さい8であるため、 $\text{LAO}$ は $\text{Al}_2\text{O}_3$ よりも軟らかくなっており、さらに、酸に溶けやすい。したがって、 $\text{LAO}$ は $\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いた場合と比べて優れた加工性を有した基板となる。このため、そのような基板は種々の光電子増倍管に適用されるようになる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光電面の一実施形態を概略的に示した断面図である。

【図2】 $\text{LAO}$  ( $\text{LiAlO}_2$ ) 及び $\text{Al}_2\text{O}_3$ に対する $\text{GaN}$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{InN}$ それぞれのミスフィットを示す図表である。

【図3】図1の光電面の製造工程を示した断面図である。

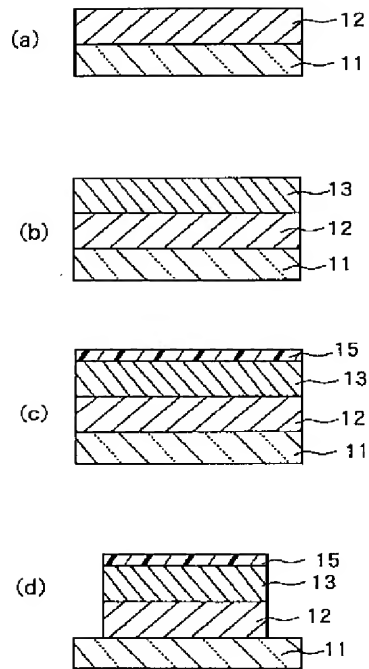
## 【符号の説明】

10…光電面、11…基板、12…基板保護層、13…活性層、14…電極、15…表面保護層。

【図2】

	$\text{AlN}$	$\text{GaN}$	$\text{InN}$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	-11.50%	-13.60%	-15.60%
$\text{LiAlO}_2$	0.97%	-1.45%	-3.66%

【図 3】



---

フロントページの続き

(72)発明者 立野 眞純  
静岡県浜松市市野町1126番地の1 浜松ホ  
トニクス株式会社内

(72)発明者 二橋 得明  
静岡県浜松市市野町1126番地の1 浜松ホ  
トニクス株式会社内  
(72)発明者 竹内 純一  
静岡県浜松市市野町1126番地の1 浜松ホ  
トニクス株式会社内